

540 527

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

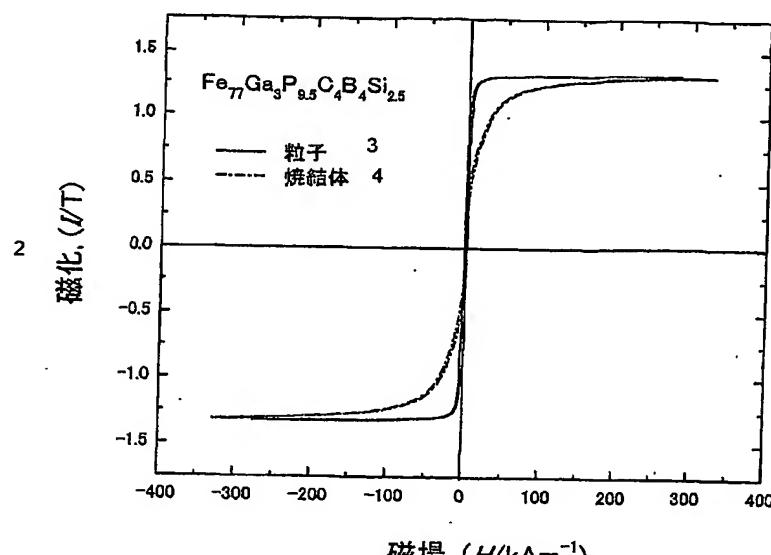
(10)国際公開番号
WO 2004/059020 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C22C 33/02, 45/02,
B22F 3/14, 9/08, H01F 1/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016542
- (22) 国際出願日: 2003年12月24日 (24.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-374553
2002年12月25日 (25.12.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井上 明久 (INOUE,Akihisa) [JP/JP]; 〒980-0861 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅11-806 Miyagi (JP). 沈 宝龍 (SHEN,Baolong) [CN/JP]; 〒982-0011 宮城県仙台市太白区長町8-11-20 高橋ビルI-603号 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI,Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(総葉有)

(54) Title: SPHERICAL PARTICLES OF Fe BASE METALLIC GLASS ALLOY, Fe BASE SINTERED ALLOY SOFT MAGNETIC MATERIAL IN BULK FORM PRODUCED BY SINTERING THE SAME, AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

(54) 発明の名称: Fe基金属ガラス合金の球状粒子、それを焼結したバルク状のFe基焼合金軟磁性材料並びにそれらの製造方法



- 1...MAGNETIC FIELD, (H/kAm^{-1})
2...MAGNETIZATION, (I/T)
3...PARTICLE
4...SINTERED PRODUCT

(57) Abstract: Fe-Ga-P-C-B-Si based metallic glass alloy particles which have been produced by the gas atomizing method, have the form of a nearly true sphere, have a relatively large particle diameter, and exhibits a high crystallization starting temperature (T_x). The discharge plasma sintering of the above particles at a temperature not higher than the crystallization starting temperature thereof under a pressure of 200 MPa or more provides a Fe base sintered metal soft magnetic material in a bulk form which comprises a metallic glass, has a high density, has a metallic glass single phase structure at a sintered state, exhibits soft magnetic characteristics being excellent and sufficient as a material for a magnetic head, a core of a trans or a motor, and the like, and exhibits a high specific resistance.

(57) 要約: Fe-Ga-P-C-B-Si系のガスママイズ法で作製した粒径の比較的大きなほぼ真球状の結晶化開始温度(T_x)が高い金属ガラス合金粒子。この粒子を結晶化開始温度以下で、200 MPa以上の圧力をかけた状態で放電プラズマ焼

WO 2004/059020 A1

(総葉有)



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッドやトランス又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供する。

明細書

1 Fe 基金属ガラス合金の球状粒子、それを焼結したバルク状のFe 基焼結合金軟磁性材料並びにそれらの製造方法

技術分野

5 本発明は、Fe 基金属ガラス合金の球状粒子、該粒子を焼結した磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる磁気特性に優れた金属ガラスからなるバルク状のFe 基焼結合金軟磁性材料、さらにそれらの製造方法に関する。

背景技術

10 軟磁性合金材料で、従来、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどの用途に使用されているものとして、例えば、Fe-Si、Fe-Si-Al合金（センダスト）、Ni-Fe合金（パーマロイ）、Fe 基又はCo 基のアモルファス合金材料などが挙げられる。ところで、DCモータのコアなどに軟磁性合金材料を適用する際には、高密度のバルク形状とすることが有効であるが、従来、上記のアモルファス合金
15 材料は、溶融金属を急冷することによって作製されており、得られる形状は、薄帯、線材、粉末、薄膜に限定されていた。

そこで、従来、このようなアモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように、比較的低温で焼結しなければならないため、
20 高密度の焼結体が得られないという問題があった。

1 アモルファス合金をバルク状で作るという夢を実現したのが「金属ガラス合金」である。すなわち、ガラス形成能が非常に高い合金が1980年代にPd-Si-Cu合金で見出だされた。さらに、1990年になってから、実用的な合金組成でガラス形成能が非常に高い合金が見出された。一般に、「アモルファス合金」では加熱によりガラス転移点に到達する前に結晶化が進行してしまい、ガラス転移は実験的には観察できない。これに対して、「金属ガラス合金」は加熱によって明瞭なガラス転位が観察され、結晶化温度までの過冷却液体領域の温度範囲が数十Kにも達する。この物性を備えることにより初めて、冷却速度の遅い銅金型に
5 鑄込む方法によってバルク状のアモルファス合金を作ることができるようになっ
た。このようなアモルファス合金が、特に、「金属ガラス」と呼ばれているのは、
10 金属でありながら、酸化物ガラスのように安定な非晶質で、高温で容易に塑性変形（粘性流動）できるためである。

「金属ガラス合金」は、ガラス形成能が高い、すなわち、ガラス相からなる、より寸法の大きなわゆるバルク状の金属鋳造体を銅金型鋳造等により溶湯から
15 過冷却液体状態において冷却凝固して製造できる特性を有するものであり、また、過冷却液体状態に加熱して塑性加工できる特性を有するものであり、これらの特性を有しない、従来のアモルファス薄帯やファイバーなどの「アモルファス合金」とは本質的に異なる材料であり、その有用性も非常に大きい。

本発明者らは、先に、必須元素としてGaを含有するFe-Al-Ga-P-C-B系、Fe-(
20 Co, Ni)-(Nb, Zr, Mo, Cr, V, W, Ta, Hf, Ti)-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-Ga-(P, C, B)系のFe基軟磁性金属ガラス合金を開発した（特許文献1～5）。また、Gaを含有しないFe-Al-P-C-B-(Cr, Mo, V)系のFe基軟磁性金属ガラス合金が開発されている（特

1 許文献 6)。

最近では、過冷却液体域を有する金属ガラス合金の粉体が焼結されてなる金属ガラス焼結体が提案されている。この金属ガラス焼結体は、バルク状の焼結体であって、その形状が限定されないので、磁気ヘッド、トランス、モータのコアなどに好適に用いることができる（特許文献 7～10）。

本発明者らは、先に、Fe-(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W)-B系、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系、Fe-Co-Ni-(Zr, Nb)-B系等の非晶質合金を主体とする粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体及び放電プラズマ焼結法によるその製造方法を発明し、特許出願した（特許文献 11～13）。また、本発明者らは、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系などの非晶質合金の板状粒子を693～713Kの温度範囲で焼結したFe基軟磁性金属ガラス焼結体を発明し、特許出願した（特許文献 14）。さらに、本発明者らは、Fe-Co-Ga-P-C-B系の非晶質合金を主体とするガスマトマイズ法で作製した粒径10～30μmの粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体について報告した（非特許文献 1～3）。

15 特許文献 1 特開平8—333660号公報

特許文献 2 特開平9—320827号公報

特許文献 3 特開平11—71647号公報

特許文献 4 特開2001—152301号公報

特許文献 5 特開2001—316782号公報

20 特許文献 6 特開2002—226956号公報

特許文献 7 特開平11—73608号公報

特許文献 8 特開平11—73609号公報

- 1 特許文献 9 特開平 11—74109 号公報
特許文献 10 特開平 11—74111 号公報
特許文献 11 特開平 8—337839 号公報
特許文献 12 特開平 10—92619 号公報
5 特許文献 13 特開平 11—71648 号公報
特許文献 14 特開 2000—345308 号公報
非特許文献 1 沈 宝龍他「放電プラズマ焼結法による Fe-Co-Ga-P-C-B ガラス合金粉末のバルク化とその磁気特性」, 粉体及び粉末冶金, 第48巻, 第9号, 2001年9月, pp. 858-862
10 非特許文献 2 Balong Shen et al. 「Preparation of Fe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄ Bulk G1 assy Alloy with Good Soft Magnetic Properties by Spark-Plasma Sintering of Glassy Powder」, Materials Transactions, Vol. 43, No. 8, p. 1961-1965 (2002)
15 非特許文献 3 沈 宝龍他「放電プラズマ焼結法による Fe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄ 金属ガラス磁気コアの作製」, 「粉体粉末冶金協会講演概要集」, 2002年11月, 第196頁

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

20 アモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように比較的低温で焼結しなければならず、また、機械的に粉碎したものであ

1 るために良質な粉末ではなく、高密度の焼結体が得られず、透磁率、保磁力など
の軟磁気特性が低い。

上記の特許文献 1 1 ～ 1 3 に記載された従来の焼結合金は、所定の組成の合金
を溶製してから鋳造法、単ロール法、双ロール法による急冷法によって、バルク
5 状、リボン状、線状体などの種々の形状として製造し、これらを粉碎して粉末化
する工程により得られたものや高圧ガス噴霧法によって製造した粉末を原料とし
て使用している。

これらの原料合金は、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 2 0 K 以上の金属ガラスで
あるが、ガラス形成能を評価するもう一つの指標である換算ガラス化温度 T_g/T
1 0 1 (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示す。) が 0. 5 9 未
満であるため、十分なガラス形成能がない。そのため、高圧ガス噴霧法により球
状金属ガラス合金微粒子を直接作製するのは困難であった。

单ロール又は双ロールを用いる液体急冷法においては、金属ガラス合金の溶湯
はノズルから高速回転中の銅製ロールに直接噴出され、熱伝導性の良い銅製ロー
1 5 ルに熱が奪われ、ガラス形成能の低い合金でも、リボン状のアモルファス合金が
作製される。一方、高圧ガス噴霧法は、ノズルから噴出された金属ガラス合金の
溶湯に高速ガス流を噴霧することによって金属ガラス合金の液滴が生成され、こ
のように生成した液滴が急冷凝固した後、粉末粒子が生成される。冷却媒体は雰
囲気ガスであるため、十分な熱吸収能力がない。したがって、ガラス形成能の低
2 0 い合金では、非晶質相を主体とする組織を有する粉末粒子の製造は粒径が大きくなるほど困難である。

そこで、本発明者らは、特許文献 1 4 に開示しているように、液体急冷法によ

1 って得られた金属ガラス合金薄帯を粉碎して分級することにより板状粒子を作製した。しかし、その板状粒子は流動性が乏しく、密度の高い圧粉体が得られない。その影響で、十分に焼結した密度の高い焼結体（相対密度が 99%以上）の作製は困難であり、得られた焼結体は透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

5 また、非特許文献 1 に開示したとおり、723K の焼結温度で作製したガラス単相焼結材は相対密度は約 96% であり、その保磁力は 115 A/m であり、同組成の急冷リボン材より相当に大きな値であった。さらに、非特許文献 2, 3 に開示したとおり、723K の焼結温度で作製したガラス単相焼結材は 1.2 T の飽和磁化、14 A/m の保磁力及び 6000 の最大透磁率など良好な軟磁気特性を
10 示した。しかしながら、これらの Fe - 系金属ガラスは高価な Co を 10 原子% も含んでおり、また、焼結温度が高いほど高密度の焼結体が得られるが焼結温度が高くなると結晶相が析出し軟磁気特性が低下するという問題がある。よって、高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

15 そこで、本発明は、軟磁気特性が優れているとともに結晶化温度の高い金属ガラス合金粒子を Co 含有量を減らすか、全く使用しないで得ることを目的とする。さらに、この金属ガラス合金粒子を焼結して Fe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄ よりも優れた軟磁気特性を有する金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料を得ることを目的とする。

20 (課題を解決するための手段)

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、非晶質合金形成能が非常に優れ、あわせて軟磁性特性も優れた特定組成の合金により、冷却速

1 度の遅い噴霧法によって粒径の大きな球状金属ガラス合金粒子を得ることと、こ
の球状金属ガラス合金粒子を用いて高圧力を加えてプラズマ放電焼結することに
より相対密度が 99.0 %以上の金属ガラス相からなる高密度焼結体を製作する
ことにより、非常に優れた軟磁性特性を有する金属ガラスからなるバルク状の F
5 e 基焼結合金軟磁性材料を提供するものである。

本発明の非晶質軟磁性合金焼結体を製造するための金属ガラスは、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25 K以上、さらに好ましくは 40 K以上を有し、かつ T_g/T_1 (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示
10 す。) の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であるため、高圧ガス噴
霧法により金属ガラス単相の球状合金粒子が簡単に製造でき、真球状に近い球状
合金粒子が得られる。

すなわち、本発明は、(1) 噴霧法によって得られた粒径が 30 μm 以上 125
 μm 以下であって、組成が原子%で、Ga : 0.5 ~ 10 %, P : 7 ~ 15 %,
15 C : 3 ~ 7 %, B : 3 ~ 7 %, Si : 1 ~ 7 %, Fe : 残部であることを特徴とする
金属ガラス合金の球状粒子である。

また、本発明は、(2) 上記の金属ガラス合金の球状粒子が焼結されてなる相
対密度が 99.0 %以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結
のままで 3900 (μ_{max}) 以上の透磁率と 19 (A/m) 以下の保磁力 (Hc) を持
20 つ Fe 基合金軟磁性材料であって、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は結晶化開始
温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x
x が 25 K以上を有し、かつ T_g/T_1 (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相

1 線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が 0. 59 以上であることを
特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料、である。

上記の組成の球状金属ガラス合金粒子は、 Ga の組成比を 0. 5 ~ 10 原子%
とすることにより、非晶質軟磁性合金の過冷却液体の温度間隔 ΔT_x を 25 K 以上
5 にすることができる。また、 Ga は、 Fe との間での混合エンタルピーが負であ
り、 Fe よりも原子半径が大きく、さらに、 Fe よりも原子半径が小さい P、 C、
B とともに用いることにより、結晶化し難く、非晶質構造の熱的に安定化した状
態となる。さらに、 Ga は非晶質軟磁性合金のキュリー温度を高め、各種磁気特
性の熱安定性を向上させることができる。組成比が 10 原子% を越えると、 Fe
10 量が相対的に低下して飽和磁化が低下し、また、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が
消失するので好ましくない。 Ga の組成比は、 2 原子% 以上 8 原子% 以下の範囲
とすることがさらに好ましい。

Fe は磁性を担う元素であって、 Ga と同様に本発明の非晶質軟磁性合金に必
須の元素である。

15 P は特に非晶質形成能が高いので、この P を必ず含み、それ以外に C、 B、
Si を含むようにすると、組織の全体が非晶質相になるとともに過冷却液体の温
度間隔 ΔT_x が発現しやすくなる。また、 C の組成比は、 3 原子% 以上 7 原子%
以下であることが好ましい。また、 B の組成比は、 3 原子% 以上 7 原子% 以下で
あることが好ましい。さらに Si の組成比は、 1 原子% 以上 7 原子% 以下である
20 ことが好ましい。

P と Si の組成比を上記の範囲とすれば、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x を向上さ
せ、非晶質単相となるバルクの大きさを増大させることができる。 Si の組成比

1 が 7 原子%を越えると Si の量が過剰になり、過冷却液体領域 ΔT_x が消滅する
おそれがあるので好ましくない。

さらに、本発明は（3）上記（2）の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼
結合金軟磁性材料を 573～723K の温度範囲で熱処理した 7000 (μ_{max})
5 以上の透磁率と 12 (A/m) 以下の保磁力 (Hc) を持つことを特徴とする金属ガ
ラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料、である。

さらに、本発明は、（4）組成が原子%で、Ga : 0.5～10%，P : 7～
15%，C : 3～7%，B : 3～7%，Si : 1～7%，Fe : 残部となるよう
に溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧す
10 ることによって液滴を急冷凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径
が 30 μm 以上 125 μm 以下の金属ガラス合金の球状粒子を製造する方法、であ
る。

さらに、本発明は（5）上記（4）記載の方法によって得られた粒径 30 μm 以
上 125 μm 以下の金属ガラス合金の球状粒子を放電プラズマ焼結法により、昇温
15 速度 40K/分以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 T_x 、焼結温度を T と
した場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とし、200 MPa 以上の圧力下で
焼結することを特徴とする上記（2）の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法、
である。

さらに、本発明は（6）焼結後 573～723K の温度範囲で熱処理することを
20 特徴とする上記（5）の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材
料の製造方法、である。

本発明の Fe 基焼結合金軟磁性材料は、室温において軟磁性を有し、1.3～

1 1. 4 Tの高飽和磁化を示す。また、キュリー温度は600K以上であり、磁気特性の熱的安定性を有する。この焼結体は1. 6 $\mu\Omega\text{m}$ 以上の高い比抵抗値を示す。

なお、上記の特性は、放電プラズマ焼結装置を用い、直径20mm、厚さ5mmの円盤状に焼結して作製したFe基合金軟磁性材料を、その後、軟磁気特性の評価のためワイヤ放電加工により外形18mm、内径12mmのリング状に加工したものについての値である。

本発明において、焼結原料の球状微粒子は、所定組成の合金を溶製してから高圧ガス噴霧法（ガスマトマイズ法）によって製造することにより得られる。ガスマトマイズ法により得られた前記組成の非晶質軟磁性合金は、室温において良好な軟磁性を有し、1. 3～1. 4 Tの高飽和磁化を示す。このため優れた軟磁気特性材料として各種の応用に有用なものとなる。従来の合金は、ガスマトマイズ法により得られた粉末の形状は球状又は略球状である（例えば、特許文献6参照）が、完全な球状ではなかった。

本発明に係る非晶質軟磁性合金の組成は、十分なガラス形成能を持つ組成であるので、ガスマトマイズ法により流動性のよい、ほぼ真球状の球状微粒子が得られ、箔帶を粉碎した粒子に比べて高密度の圧粉体が得られやすく、これを焼結することにより真密度に近い焼結体が得られる。

上記の非晶質軟磁性合金微粒子の製造方法の一例として、ガスマトマイズ法について説明する。ガスマトマイズ法は、不活性ガスで満たされたチャンバー内部に上述の組成からなる非晶質軟磁性合金の溶湯を、高圧の不活性ガスによって霧状に噴霧し、該チャンバー内部の不活性ガス雰囲気中で急冷して合金粉末を製造するというものである。

1 第1図は、ガスアトマイズ法による合金粉末の製造に好適に用いられるガスアトマイズ装置の一例を示す断面模式図である。このガスアトマイズ装置は、溶湯坩堝1と、不活性ガス噴霧器3と、チャンバー4を主体として構成されている。
5 溶湯坩堝1の内部には合金溶湯5が充填されている。また、溶湯坩堝1には加熱手段として高周波加熱用コイル2が備えられており、合金溶湯5を加熱して、溶融状態に保つように構成されている。そして、溶湯坩堝1の底部には溶湯ノズル6からチャンバー4の内部に向けて滴下されるか、又は溶湯坩堝1内に不活性ガスを加圧状態で導入して合金溶湯5を溶湯ノズル6からチャンバー4の内部に向けて噴出させる。

10 不活性ガス噴霧器3は溶湯坩堝1の下側に配置されている。この不活性ガス噴霧器3には、Ar、窒素等の不活性ガスを導入するための不活性ガス導入流路7と、この不活性ガス導入流路7の先端部であるガス噴射ノズル8とが設けられている。不活性ガスは、図示しない加圧手段によって予め2～15MPa程度に加圧されており、不活性ガス導入流路7によって、不活性ガス噴霧器3まで導かれ、ガス噴射ノズル8からチャンバー4内部へガス流gとなって噴出される。

15 チャンバー4の内部には、不活性ガス噴霧器3から噴出される不活性ガスと同種の不活性ガスが充填されている。チャンバー4内部の圧力は70～100kPa程度に保たれており、また、温度は室温程度に保たれている。

20 合金粉末を製造するには、まず、溶湯坩堝1に充填された合金溶湯5を溶湯ノズル6からチャンバー4内に滴下するか噴出させる。同時に、不活性ガス噴霧器3のガス噴射ノズル8から不活性ガスを噴射する。噴射された不活性ガスはガス流gとなって、滴下又は噴出された溶湯まで達し、噴霧点pにおいて溶湯に衝突

1 することにより溶湯は急冷凝固し、非晶質相を主相とする球状の粒子となってチ
ヤンバー4の底部に堆積する。このようにして金属ガラス単相からなる合金粉末
が得られる。

5 上記の方法により、結晶化開始温度（T_x）、ガラス遷移温度（T_g）、液相
線温度（T_l）のいずれもが従来のFe系金属ガラス合金粒子よりも高い、すな
わちT_xが約770K～800K、T_gが約730K～750K、T_lが約1220
K～1300Kの球状金属ガラス合金粒子を製作することができる。

10 第2図に、得られた球状粒子のSEM（走査電子顕微鏡）観察像を示す。図2
に示すように、粒径が数μmから数十μm程度のほぼ真球状の球状粒子であること
がわかる。合金粉末の粒径は、噴出する不活性ガスの圧力、溶湯の滴下又は噴出
速度、溶湯ノズル6の内径などにより調整することができ、数μm～百数十μmの
ものを得ることができる。アモルファス相を持つ最大粒子寸法は約53～125
μmである。

15 粒径が大きくなると、粉末は橢円形になり、流動性が悪くなる。粒径が小さい
と、粉末粒子の比表面積が大きくなり、酸化しやすく、作業時に取り扱いが危険
であるため、放電プラズマ焼結に好ましい粒径の範囲は30～125μm、より
好ましくは、ガラス相が得られる最大寸法範囲の53～100μmである。

次に、本発明のFe基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法について説明する。
第3図は、本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するために用いて
20 好適な放電プラズマ焼結装置の一例の主要部断面を示すもので、この例の放電プ
ラズマ焼結装置は、筒型のダイ9と、このダイ9の内部に挿入される上パンチ1
0と下パンチ11と、下パンチ11を支え、後述するパルス電流を流す他方の電

1 極ともなるパンチ電極 12 と、上パンチ 10 を下側に押圧し、パルス電流を流す
他方の電極となるパンチ電極 13 と、上下のパンチ 10、11 に挟まれた焼結原
料 14 の温度を測定する熱電対 15 を主体として構成されている。

前記構成の放電プラズマ焼結装置を用いて Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体を製
5 造するには、上記の球状微粒子を用意する。次に、球状微粒子 14 を図 3 に示す
放電プラズマ焼結装置の上下パンチ 10、11 の間に充填し、チャンバーの内部
を真空引きするとともに、パンチ 10、11 で上下から圧力 P を加えて成形する
と同時に、例えば、第 4 図に示すような、12 パルス流した後で 2 パルス休止す
る周期のパルス電流 I を球状微粒子に印加し、成形する。この放電プラズマ焼結
10 処理においては、通電電流により、第 3 図に示す球状微粒子 14 の温度を厳格に
管理できるのでヒータによる加熱などよりも遙かに正確に温度管理ができ、これ
によって予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

本発明において、焼結温度は、粉体合金を固化成型するために 573K 以上と
することが必要であるが、この球状微粒子は、大きな過冷却液体域 $\Delta T_x = T_x - T_g$ を有しているので、この温度以上の領域で加圧焼結することによって、高
15 密度の焼結体を得ることができる。

ただし、焼結温度が結晶化開始温度 T_x に近いと、結晶核の生成開始（構造の
短範囲秩序化）や結晶析出開始による磁気異方性を生じるので軟磁性特性が劣化
するおそれがある。したがって、本発明における温度の上限は、結晶化開始温度
20 を T_x 、焼結温度を T とした場合、好ましくは $T \leq T_x$ の範囲とされる。さらに、
ガラス遷移温度 T_g で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高
密度化するために有利である。

- 1 本発明において、焼結を行う際の昇温速度は、ゆっくりとした昇温速度では結晶相が生成するため、40K/分以上とするのが好ましい。また、焼結の際の圧力については、加圧力が低いと高密度の焼結体を形成できないため、200MPa以上とするのが好ましく、さらに、300MPa以上とすることが好ましい。
- 5 付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状などによって、好適な冷却速度が決まるが、通常は1～10²K/分程度の範囲を目安とすることができます。

さらに、得られた焼結体に真空中で30分程度の熱処理を施してもよく、これにより磁気特性を高めることができる。このときの熱処理の温度はキュリー温度10以上であり、かつ磁気特性を劣化させる結晶が析出する温度以下とされ、具体的には、573～723Kの温度範囲が好ましく、より好ましくは573～673Kとされる。

このようにして得られた焼結体は、原料粉末として用いられた前記Fe基軟磁性金属ガラス合金と同じ組成を有するものであるから、室温で優れた軟磁気特性を有し、特に比抵抗値が1.6μΩm以上と高いものである。このため、優れた軟磁気特性を有する材料として、この焼結体を磁気ヘッドのコア、トランスのコア、又はパルスモータの磁心などのような磁気部品等に広く適用することができ、従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

なお、上記説明では、Fe基軟磁性金属ガラス合金からなる原料粉末を放電プラズマ焼結により成形する方法を用いたが、これに限らず、押し出し法などの方法により加圧焼結することによっても金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結軟磁性材料を得ることができる。

1

図面の簡単な説明

第1図は、本発明のFe基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子を製造する際に用いる高圧ガス噴霧装置の一例の構造を示す断面模式図である。第2図は、本発明のFe基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子の一例のSEM(走査電子顕微鏡)観察像を示す図面代用写真である。第3図は、本発明方法を実施するために用いる放電プラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。第4図は、第3図に示す放電プラズマ焼結装置で焼結原料に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。第5図は、実施例1における原料合金粒子のDSC曲線を示すグラフである。第6図は、実施例1、3、4における焼結体のDSC曲線を示すグラフである。第7図は、実施例1、3、4において得られた焼結体のX線回折図形を示す図である。第8図は、実施例1において得られた焼結体の飽和磁化特性を粒子と比較して示すグラフである。第9図は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の密度、相対密度の焼結時の加圧力依存性を示すグラフである。第10図は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係を示すものである。第11図は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の熱処理前後の透磁率、保磁力の加圧力依存性を示すグラフである。第12図は、実施例5において得られた焼結体のX線回析図形を示す図である。

20

発明を実施するための最良の形態

(実施例)

1 球状合金粒子の作製

Fe 及び Ga と、 Fe-C 合金、 Fe-P 合金及び B、 Si を原料としてそれぞれ所定量秤量し、 減圧 Ar 雰囲気中においてこれらの原料を高周波誘導加熱炉で溶解し、 合金インゴットを作製した。これらのインゴットを坩堝内に入れて所定の合金組成の溶湯を溶製し、 孔の直径 0.8 mm の溶湯ノズルを用い、 溶湯を滴下させてガス噴射ノズルの噴射圧力を 9.8 MPa でガスアトマイズすることによって球状合金粉末を製造した。

得られた合金粉末を篩を用いて、 53、 75、 100、 125 及び $125 \mu\text{m}$ 以上を分級し、 それぞれを X 線回折、 DSC 測定を行って、 結晶化しているかどうかを確認し、 そのアモルファス相を持つ最大粒子を表 1 に示した。表 1 に示すように、 アモルファス相を持つ最大粒子寸法は $53 \mu\text{m} \sim 125 \mu\text{m}$ であり、 そこで、 粒径 $53 \mu\text{m} \sim 125 \mu\text{m}$ のものを選別して後の焼結工程に原料粉末として使用した。

表 1 に、 上記のガスアトマイズ法によって得られた軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号 7 ~ 9 の粒子は、 結晶が析出し、 非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

(表 1)

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大粒子寸法 (μm)	Tg (K)	Tx (K)	Tg/Ti
1	Fe ₇₅ Ga ₅ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₂	100	745	780	0.593
2	Fe ₇₈ Ga ₂ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₂	100	733	775	0.595
3	Fe ₇₇ Ga ₃ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	125	750	798	0.605
4	Fe ₇₈ Ga ₂ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	100	735	775	0.598
5	Fe ₇₆ Ga ₄ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	100	745	788	0.593
6	Fe ₇₆ Ga ₄ P ₉ C ₆ B ₄ Si ₃	75	750	790	0.590
7	Fe ₆₇ Ga ₁₃ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	作製できない	715	745	0.565
8	Fe ₇₁ Ga ₃ P _{15.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	作製できない	740	780	0.582
9	Fe ₈₉ Ga ₃ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₁₀	作製できない	720	740	0.566

1 実施例 1

焼結原料として表 1 の粒子番号 3 の $\text{Fe}_{77}\text{Ga}_3\text{P}_{9.5}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{2.5}$ なる組成の合金粒子を用いた。第 5 図は、この合金粒子の DSC 曲線 (Differential scanning calorimeter; 示差走査熱量測定による曲線) を示すものである。第 5 図の DSC 曲線より、原料合金粒子の $T_x = 800\text{ K}$ 、 $T_g = 750\text{ K}$ 、 $\Delta T_x = 50\text{ K}$ が求められる。

分級した粒径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる約 10 g の前記原料を WC 製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填し、チャンバーの内部を $3 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ の雰囲気中で上下のパンチ 10、11 で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通信して加熱した。パルス波形は第 4 図に示すように 12 パルス流した後で 2 パルス休止するものとし、 300 MPa の圧力をかけた状態で室温から焼結温度 723 K まで試料を加熱させ、約 5 分間保持することにより焼結を行った。昇温速度は $50\text{ K}/\text{分}$ とした。なお、放電プラズマ焼結機構上、モニターされる焼結温度は金型に設置されている熱電対の温度であるため、粉末原料にかかる温度よりも低い温度であり、焼結温度はこの温度に基づく推定値である。

15 実施例 2

200 MPa の圧力をかけた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

比較例 1

100 MPa の圧力をかけた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

実施例 3

20 分級した粒径 $4.5 \sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒径からなる原料を用いた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

実施例 4

1 分級した粒径 7.5 ~ 12.5 μm の粒径からなる原料を用いた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

実施例 5

600 MPa の圧力をかけた状態で焼結温度を 723K、733K、743K と
5 し、その他の条件は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

第 6 図は、実施例 1、3、4 で得られた焼結体の DSC 曲線を示すものである。第 6 図の DSC 曲線より、焼結体の $T_x = 800\text{K}$ 、 $T_g = 750\text{K}$ 、 $\Delta T_x = 50\text{K}$ が求められる。第 5 図及び第 6 図の結果より、原料合金粒子と焼結体との T_x 、 T_g 、 ΔT_x が同じであることがわかる。なお、 T_c はキュリー温度である。

10 第 7 図は、実施例 1、3、4 の焼結したままの状態における焼結体の X 線回折試験結果を示す。実施例 1 の图形は各粒子とも同様なパターンとなっていることがわかる。

第 8 図は、実施例 1 で得られた焼結体の飽和磁化特性を粒子と比較して示す。

第 8 図に示すように、室温において軟磁性を有し、約 1.35T の高飽和磁化を
15 示す。

第 9 図は、実施例 1、実施例 2、比較例 1 により得られた焼結体の加圧力と密度、相対密度の関係を示すものである。第 9 図に示されるように、加圧力の上昇に伴って焼結体の密度は増大し、200 MPa の加圧力で焼結することによって、相対密度 99.0% 以上の高密度の焼結体が、さらに 300 MPa の加圧力で焼結
20 することによって、相対密度 99.7% 以上の高密度の焼結体が得られている。

第 10 図は、実施例 1、実施例 2、比較例 1 により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係（テスト荷重 1.96N）を示すものである。第 10 図に

1 示されるように、同じ組成の直径 2 mm のバルク鋳造合金のビッカース硬さは約
875 であるが、加圧力の上昇に伴って焼結体の硬度も増大し、バルク鋳造合金
のビッカース硬さに近づくことが分かる。

5 また、第 11 図は、実施例 1、実施例 2、比較例 1 により得られた焼結体の熱
処理前（曲線 A）と熱処理後（曲線 B）のものについて、焼結時の加圧力と透磁
率 (μ_{max})、保磁力 (Hc) の関係を示すものである。軟磁気特性についても、
10 加圧力の上昇によって改善し、200 MPa の加圧力での焼結体は約 3900 の透
磁率 (μ_{max}) と約 19 A/m の保磁力 (Hc) を示し、さらに、熱処理を施すと、
約 7000 以上の高い透磁率 (μ_{max}) と約 12 A/m 以下の低い保磁力 (Hc) を有
することができる。さらに、300 MPa の加圧力での焼結体は、約 6000 の透
磁率 (μ_{max}) と 11 A/m の保磁力 (Hc) を示し、さらに、熱処理を施した後、約
9000 の高い透磁率 (μ_{max}) と約 4 A/m の低い保磁力 (Hc) を有することが分
かる。

15 第 12 図は、実施例 5において得られた焼結体の X 線回析図形を示す図である。
加圧力を実施例 1 より高い 600 MPa にし、焼結温度を実施例 1 より 10K、2
OK 高めた場合も、X 線回析図形は実施例 1 と同様なパターンとなっていることが
分かる。

産業上の利用可能性

20 (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、粒径の比較的大きなほぼ真球状の結晶
化開始温度 (T_x) が高い金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200

20

1 MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッド、トランジス、又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供できる。

5

10

15

20

1

請 求 の 範 囲

1. 噴霧法によって得られた粒径が $30 \mu\text{m}$ 以上 $125 \mu\text{m}$ 以下であって、組成が
原子%で、 Ga : 0. 5 ~ 10 %, P : 7 ~ 15 %, C : 3 ~ 7 %, B : 3 ~ 7
%, Si : 1 ~ 7 %, Fe : 残部であることを特徴とする Fe 基金属ガラス合金
の球状粒子。

2. 請求の範囲第 1 項記載の Fe 基金属ガラス合金の球状粒子が焼結されてなる
相対密度が 99. 0 % 以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼
結のままで $3900 (\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $19 (\text{A}/\text{m})$ 以下の保磁力 (Hc) を
持つ Fe 基合金軟磁性材料であって、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は結晶化開
始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 Δ
 T_x が 25 K 以上を有し、かつ T_g/T_1 (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液
相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が $0. 59$ 以上であること
を特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

3. 請求の範囲第 2 項記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁
性材料を $573 \sim 723 \text{ K}$ の温度範囲で熱処理した $7000 (\mu\text{max})$ 以上の透磁
率と $12 (\text{A}/\text{m})$ 以下の保磁力 (Hc) を持つことを特徴とする金属ガラスからなる
バルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

4. 組成が原子%で、 Ga : 0. 5 ~ 10 %, P : 7 ~ 15 %, C : 3 ~ 7 %,
B : 3 ~ 7 %, Si : 1 ~ 7 %, Fe : 残部となるように溶製した合金の溶湯を
ノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴を急
冷凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以上 $125 \mu\text{m}$
以下の合金粒子を得ることを特徴とする Fe 基金属ガラス合金の球状粒子を製造

1 する方法。

5 . 請求の範囲第 4 項記載の方法によって得られた粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上 $125 \mu\text{m}$ 以
下の球状金属ガラス合金粒子を放電プラズマ焼結法により、昇温速度 $40\text{K}/\text{分}$ 以
上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leqq$
5 T_x の関係を満足する温度範囲とし、 200MPa 以上の圧力下で焼結することを
特徴とする請求の範囲第 2 項記載の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

6 . 焼結後 $573 \sim 723\text{K}$ の温度範囲で熱処理することを特徴とする請求の範囲
第 5 項記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方
法。

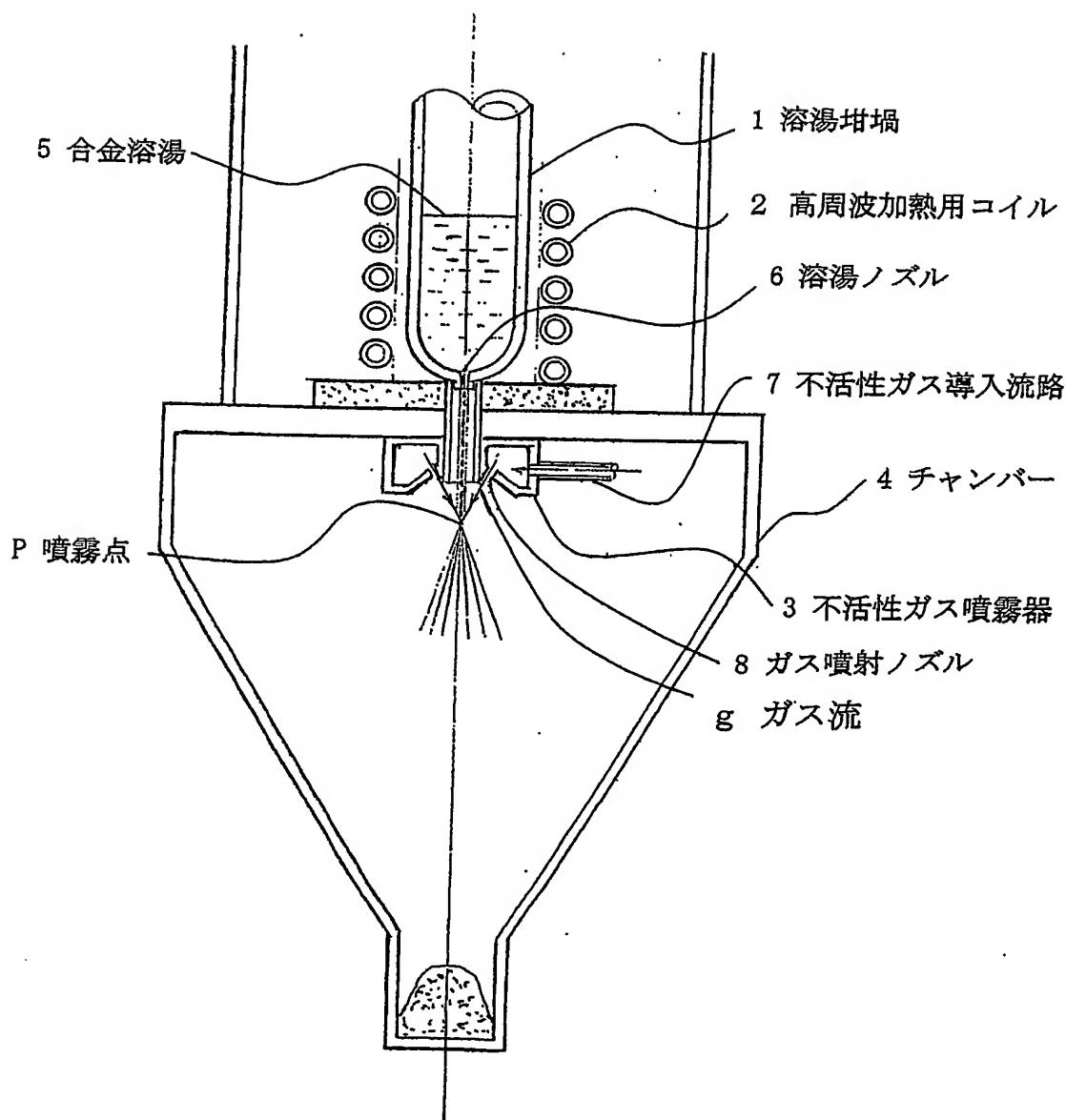
10

15

20

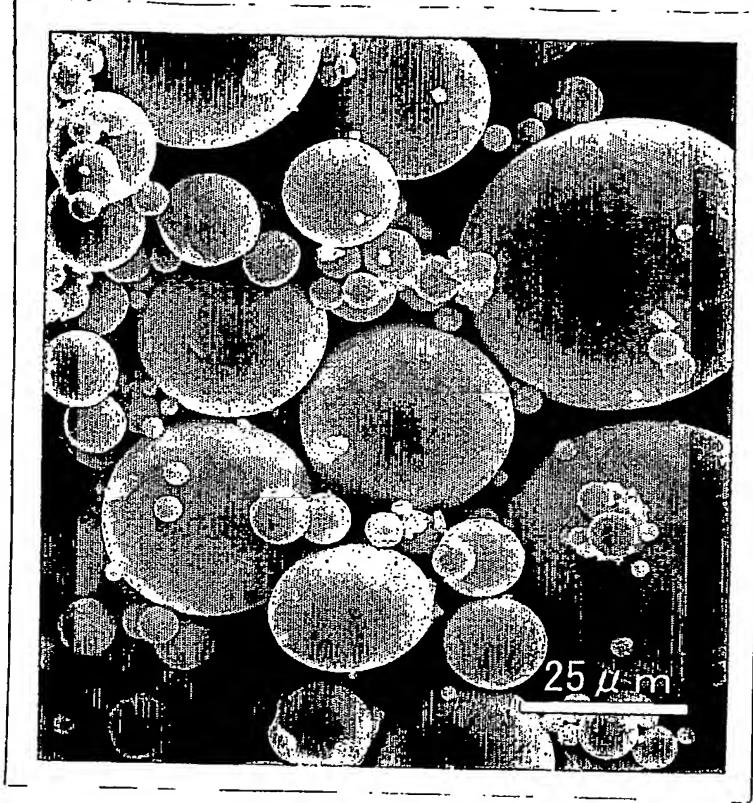
1/8

第1図

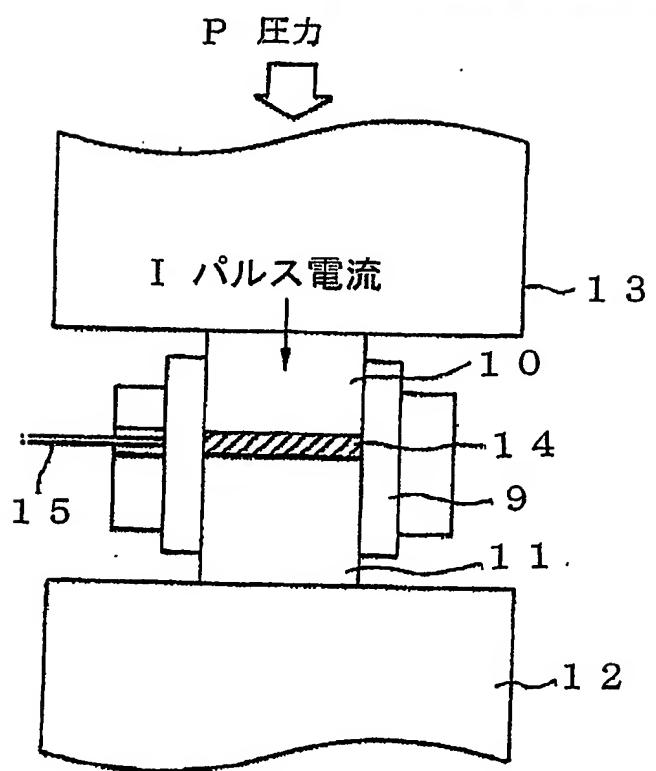


2/8

第2図

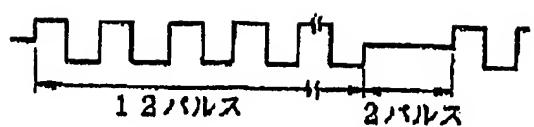


第3図

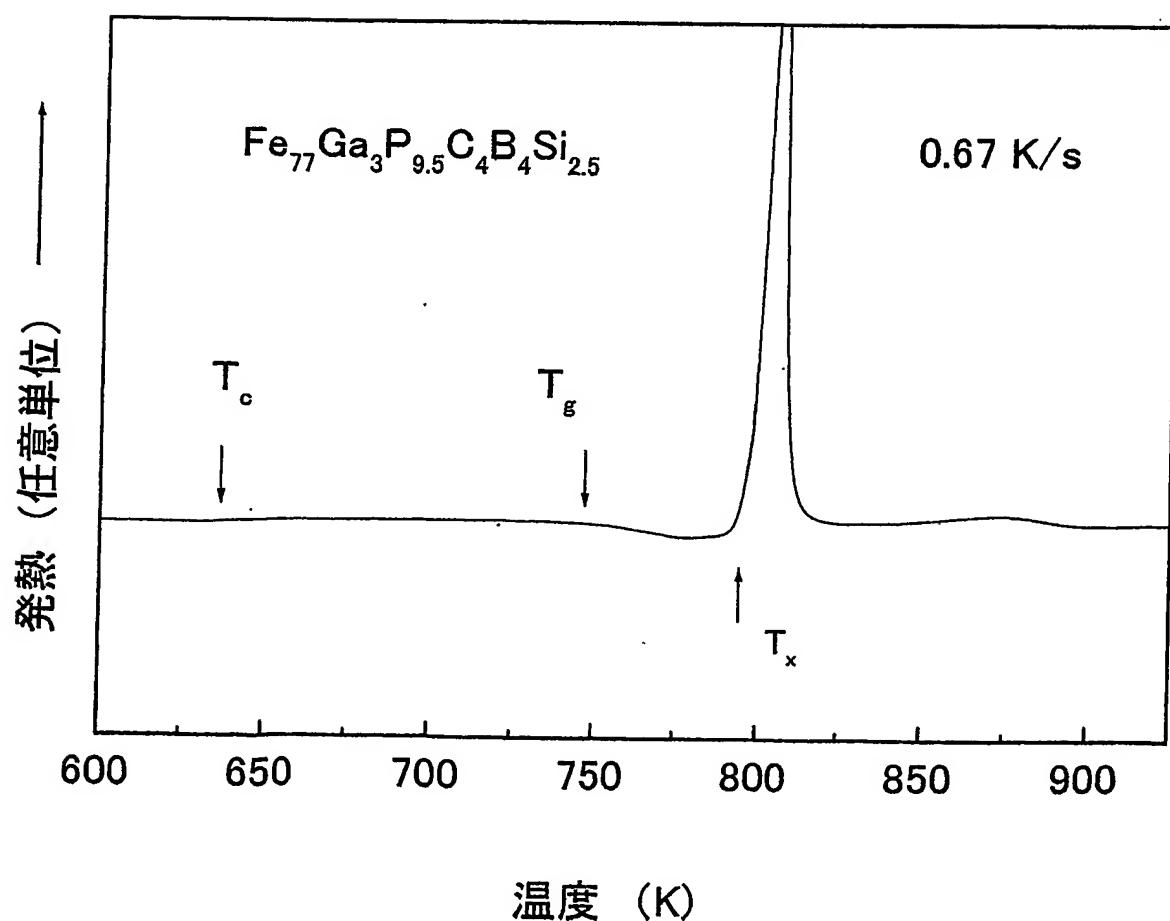


3/8

第4図

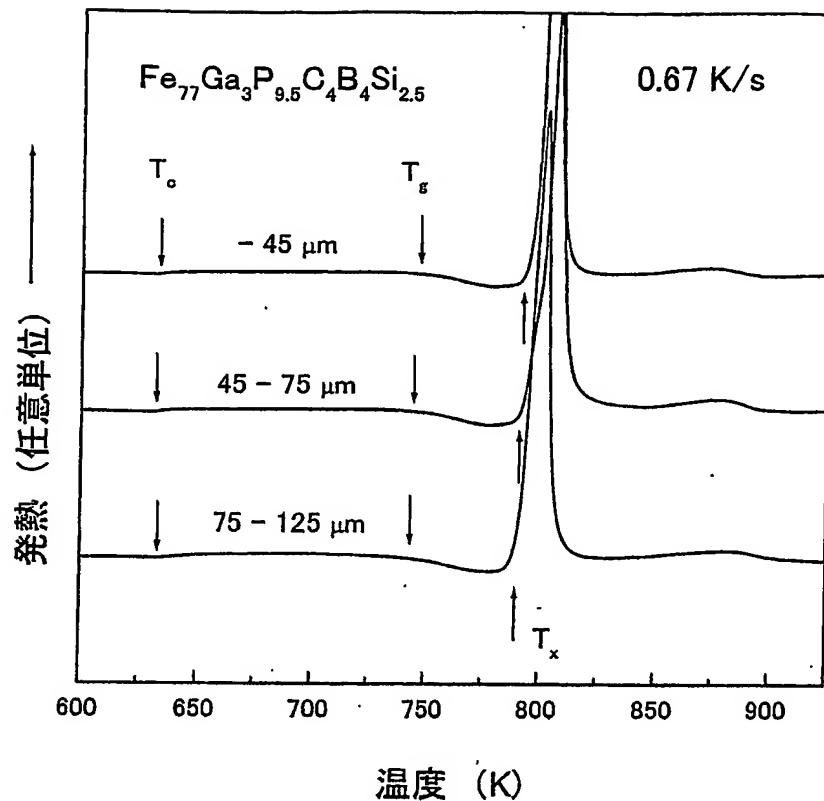


第5図

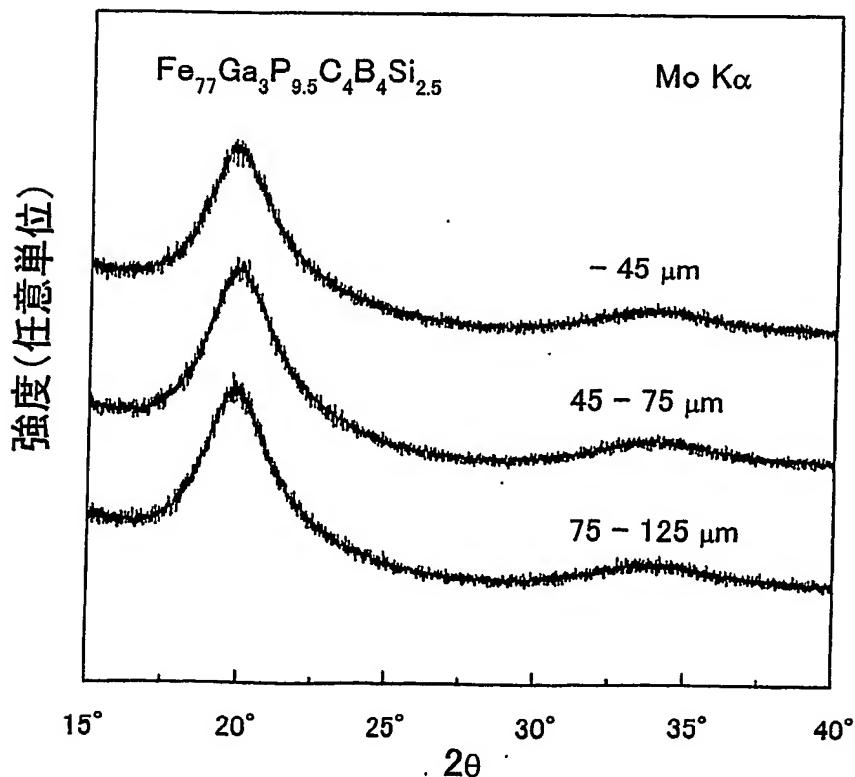


4/8

第6図

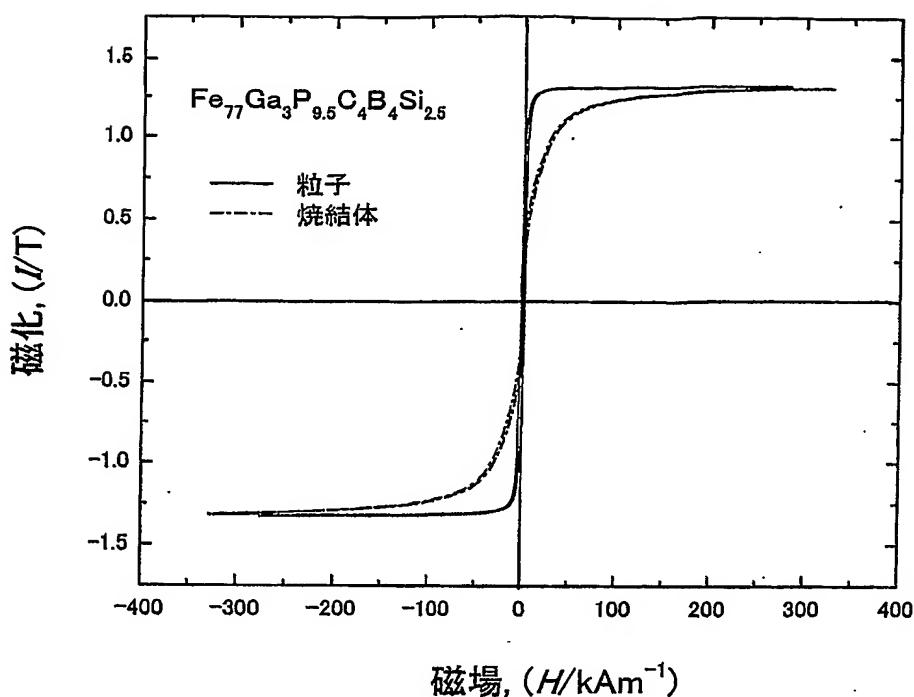


第7図

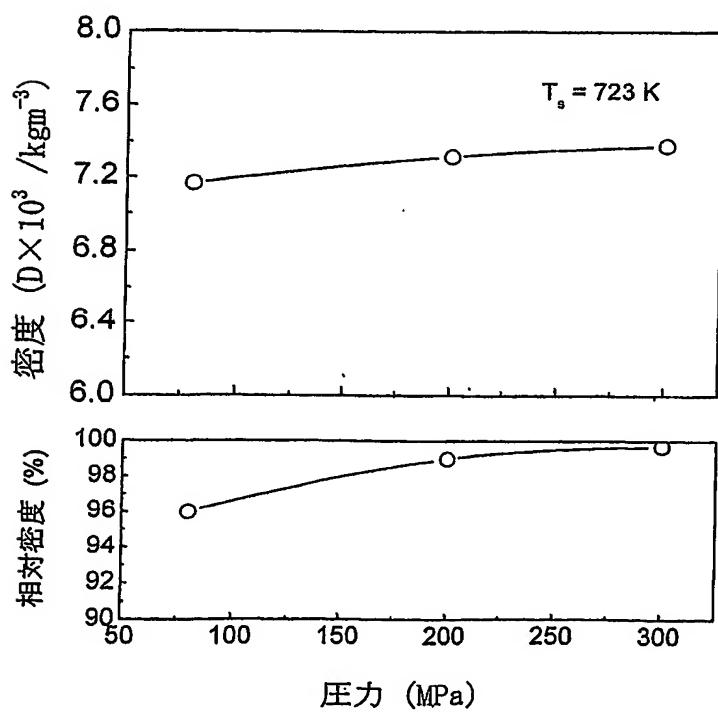


5/8

第8図

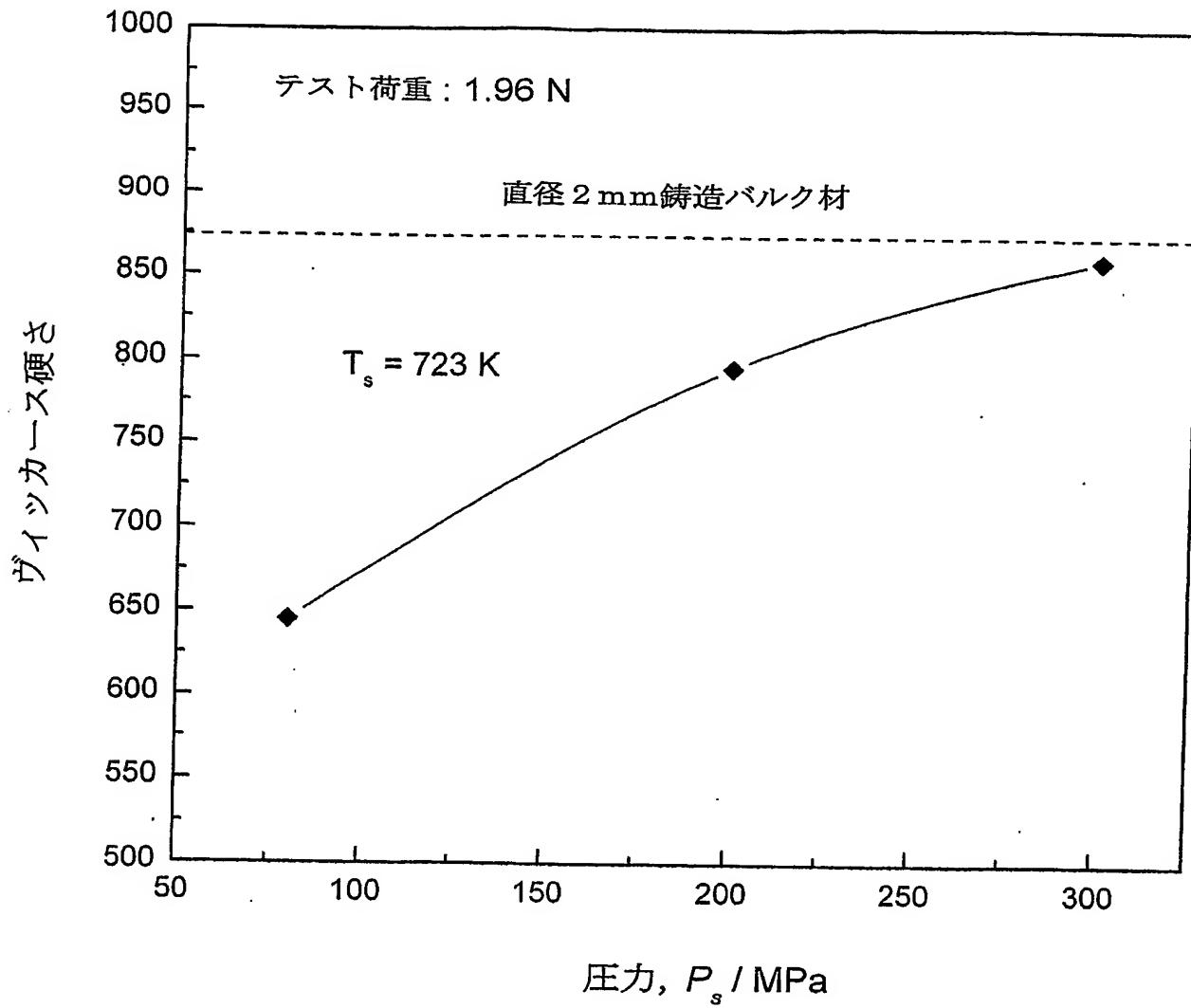


第9図



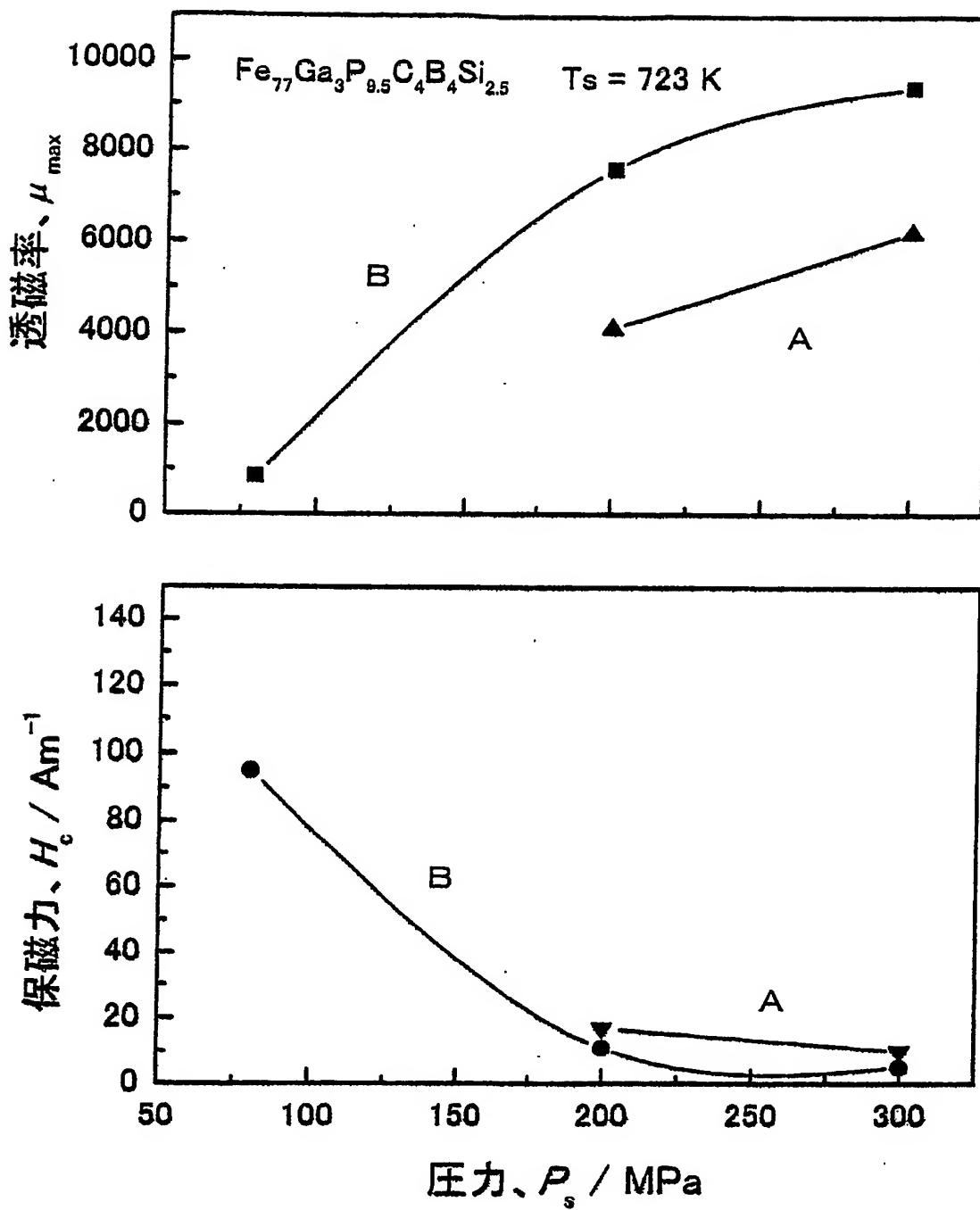
6/8

第10図



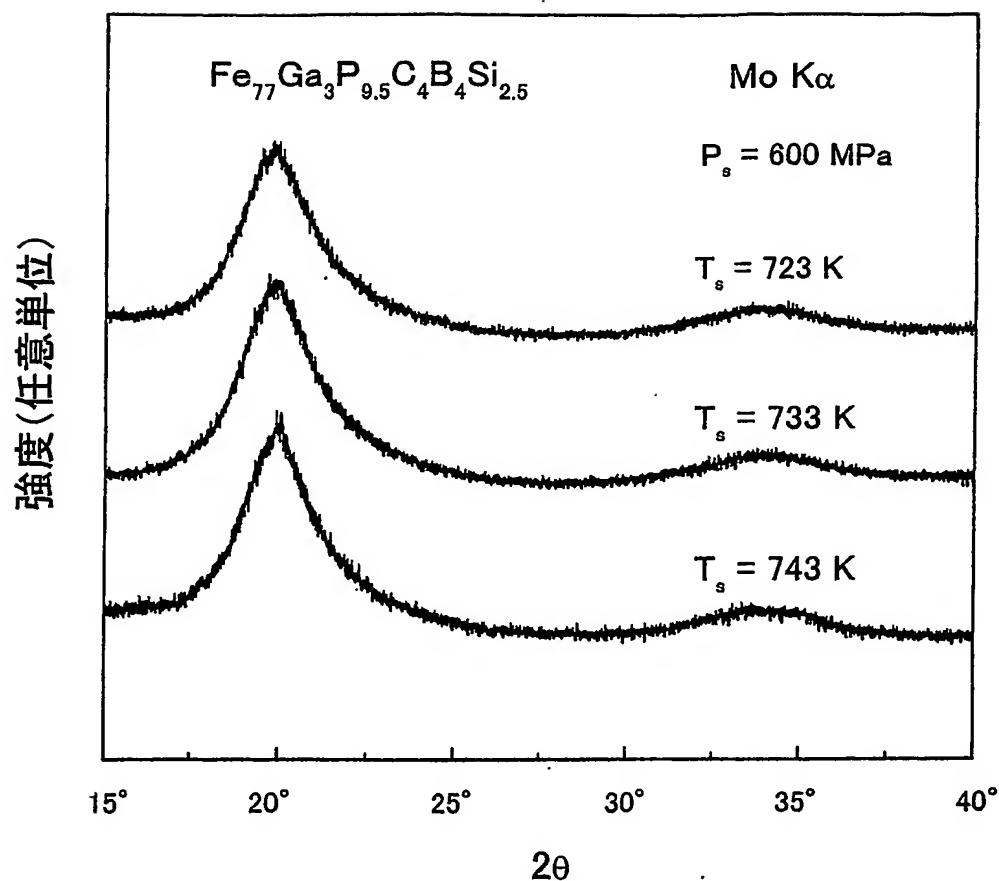
7/8

第 1 1 図



8/8

第12図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C33/02, 45/02, B22F3/14, 9/08, H01F1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C33/02, 45/02, B22F3/14, 9/08, H01F1/153, 1/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-338808 A (Alps Electric Co., Ltd.), 07 December, 2001 (07.12.01), Column 28, lines 4 to 25, 46 to column 29, line 14, 34 to 46; table 3; column 34, line 9 to 49 & US 2001-36084 A1	1-3 4-6
Y	Baolong Shen et al., "Preparation of Fe65Co10 Ga5P12C4B4 Bulk Glass Alloy with Good Soft Magnet Properties by Spark-Plasma Sintering of Glassy Powder", Materials Transactions Vol.43, No.8, 2000, August	4-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2004 (29.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/16542

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C22C33/02, 45/02 B22F3/14, 9/08, H01F1/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C22C33/02, 45/02 B22F3/14, 9/08,
H01F1/153, 1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-338808 A(アルプス電気株式会社) 2001.12.07 第28欄第4行～第25行、第46行～第29欄第14行、第34行～第46行、表3、第34欄第9行～第49行&US 2001-36084 A1	1～3 4～6
Y	Baolong Shen et.al, "Preparation of Fe65Co10Ga5P12C4B4 Bulk Glass Alloy with Good Soft Magnet Properties by Spark-Plasma Sintering of Glassy Powder" Materials Transactions Vol. 43 no. 8 2002 August	4～6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小川 武

4K 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435